

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-049129

(43)Date of publication of application : 22.02.1994

(51)Int.CI.

C08F 10/02
C08F 4/642

(21)Application number : 05-122479

(71)Applicant : HOECHST AG

(22)Date of filing : 25.05.1993

(72)Inventor : HERRMANN HANS-FRIEDRICH DR
BOEHM LUDWIG DR
VOIGT HARTMUT
SPALECK WALTER
HOHNER GERD

(30)Priority

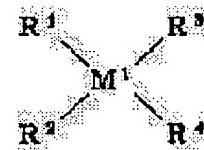
Priority number : 92 4217378 Priority date : 26.05.1992 Priority country : DE

(54) PREPARATION OF POLYOLEFIN WAX

(57)Abstract:

PURPOSE: To effectively prepare a polyolefin wax by using a low b.p. (halogenated) hydrocarbon as a suspending agent in the presence of the specified metallocene and cocatalyst, at the specific temp. and pressure.

CONSTITUTION: A metallocene [e.g. bis(indenyl)zirconium dichloride] of the formula (where M1 is a metal of group IVb, Vb or VIb of the periodic table; R1 and R2 are H, a 1-10C alkyl, alkoxy, 6-10C aryl, aryloxy, 2-10C alkenyl, or the like; R3 and R4 are each monocyclic or polycyclic hydrocarbon, or substd. N) is prepared. Then, olefin or diolefin is (co)polymerized in the presence of the catalyst contg. the metallocene and cocatalyst (e.g. methylaluminoxane) and in suspended soln. using a 3-4C (halogenated) hydrocarbon as a suspending agent at -40 to 100° C under 0.5-120 bar to obtain the polyolefin wax.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3429334

[Date of registration] 16.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-49129

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl.⁵

C 08 F 10/02

4/642

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

M F G

9053-4 J

審査請求 未請求 請求項の数11(全 17 頁)

(21)出願番号

特願平5-122479

(22)出願日

平成5年(1993)5月25日

(31)優先権主張番号 P 4 2 1 7 3 7 8 : 7

(32)優先日 1992年5月26日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 590000145

ヘキスト・アクチングゼルシャフト
ドイツ連邦共和国、フランクフルト・ア
ム・マイン (番地無し)

(72)発明者 ハンスフリードリヒ・ヘルマン
ドイツ連邦共和国デー-6100ダルムシュタ
ト。イム・シュタインフェルト 3

(72)発明者 ルートヴィヒ・ペーム
ドイツ連邦共和国デー-6234ハツテルスハ
イム・アム・マイン。レーオンハルトシュ
トラーゼ36

(74)代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

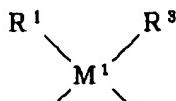
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリオレフィンワックスの製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 懸濁液中でメタロセンを含む触媒の存在下
で、-40～100°Cの温度で、0.5～120 bar
の圧力でオレフィンまたはジオレフィンを重合する方法
であって、メタロセンが

処理工程無しで使用することができるポリオレフィンワ
ックスを与える。

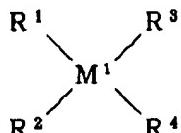


[M¹ 周期表のIVb、Vb または VIb族からの金属であ
り、R¹ 及び R² は、C₁～C₁₀—アルキル基、又は
アルコキシ基、C₆～C₁₀—アリール基、又はアリー
ルオキシ基、C₂～C₁₀—アルケニル基、C₇～C
₄₀—アリールアルキル基、C₇～C₄₀—アルキルア
リール基、C₈～C₄₀—アリールアルケニル基または
ハロゲン原子であり、R³ 及び R⁴ は、単核若しくは多
核炭化水素基であるか、または基 R³ 及び R⁴ の一つ
が、置換された窒素原子である] の化合物である。

【効果】 メタロセン触媒の存在下での低沸懸濁剤、特
にプロパン中のオレフィンの重合は、何らの追加の後

【特許請求の範囲】

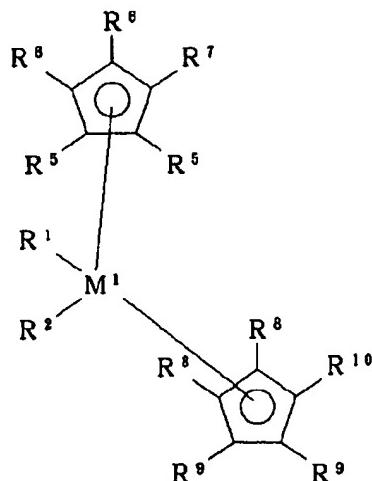
【請求項1】 懸濁液中でそしてメタロセン及び共触媒を含む触媒の存在下で、-40～100℃の温度で、0.5～120barの圧力でオレフィンまたはジオレフィン



「式中、

M¹は、周期表のIV b、V b またはVI b 族からの金属であり、

R¹及びR²は、同一または異なっていて、そして水素原子、C₁～C₁₀—アルキル基、C₁～C₁₀—アルコキシ基、C₆～C₁₀—アリール基、C₆～C₁₀—アリールオキシ基、C₂～C₁₀—アルケニル基、C₇～C₄₀—アリールアルキル基、C₇～C₄₀—アルキルアリール基、C₈～C₄₀—アリールアルケニル基またはハロゲン原子であり、



[式中、

R¹及びR²は、請求項1において与えられた意味を有し、そしてR⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰は、同一または異なっていて、そして水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₁₀—アルキル基、C₆～C₁₀—アリール基、C₁～C₁₀—アルコキシ基または—NR¹⁶₂、—SR¹⁶、—OSiR¹⁶₃、—SiR¹⁶₃若しくは—PR¹⁶₂基(式中、R¹⁶は、C₁～C₁₀—アルキル基若しくはC₆～C₁₀

ンを重合または共重合させることによってポリオレフィ

ンワックスを製造する方法であって、メタロセンが式I
【化1】

(I)

R³及びR⁴は、同一または異なっていて、そして中心原子M¹と共にサンドイッチ構造を形成することができる単核若しくは多核炭化水素基であるか、または基R³及びR⁴の一つが、置換された窒素原子である]の化合物であり、そして3個若しくは4個の炭素原子を有する低沸の炭化水素または低沸のハロゲン化炭化水素が懸濁剤として役立つ方法。

【請求項 2】 メタロセンが、式 I a

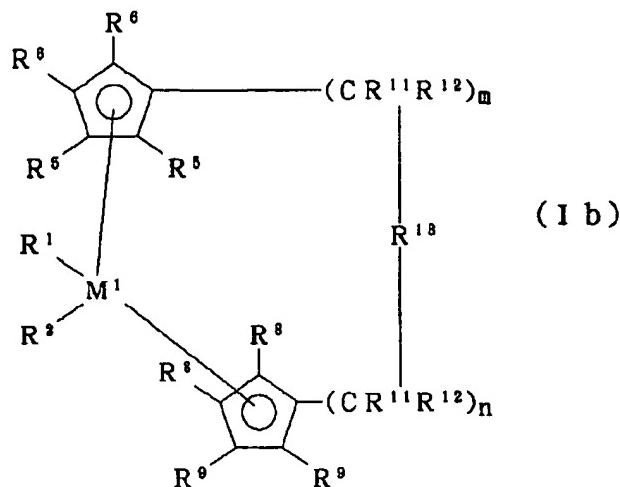
【化2】

(1a)

—アリール基であるか、または、S i若しくはP含有基の場合には、またハロゲン原子である)であるか、または任意の2つの隣合う基R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹若しくはR¹⁰は、それらに結合する炭素原子と一緒に環を形成する]の化合物である、請求項1記載の方法。

【請求項3】 メタロセンが、式I b

【化3】



[式中、

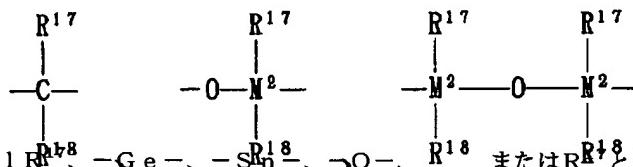
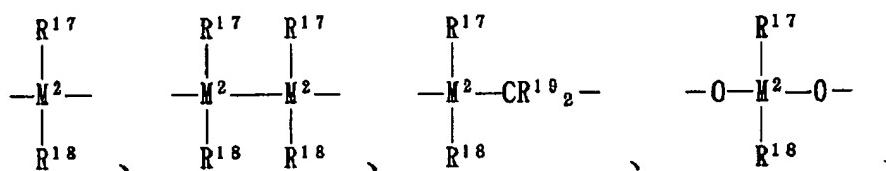
R¹及びR²は、請求項1で与えられた意味を有し、

R⁵、R⁶、R⁸、R⁹及びR¹⁶は、請求項2で与えられた

意味を有し、

R¹³は、

【化4】



=B R¹⁷、-A₁ R¹⁸₈、-Ge-、-S R¹⁸、~O-、
-S-、=SO、=SO₂、=NR¹⁷、=CO、=PR
¹⁷または=P(O)R¹⁷

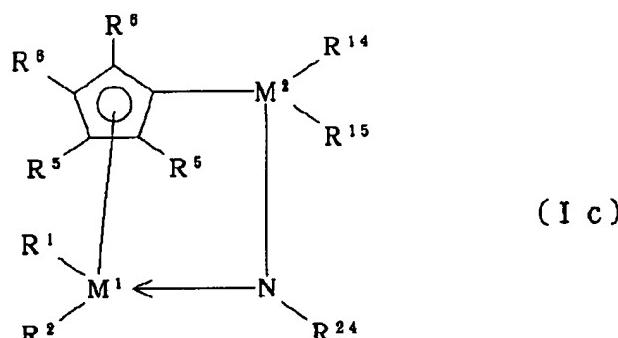
(式中、

R¹⁷、R¹⁸及びR¹⁹は、同一または異なっていてそして、水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₃₀-アルキル基、C₁～C₁₀-フルオロアルキル基、C₆～C₁₀-フルオロアリール基、C₆～C₁₀-アリール基、C₁～C₁₀-アルコキシ基、C₂～C₁₀-アルケニル基、C₇～C₄₀-アリールアルキル基、C₈～C₄₀-アリールアルケニル基若しくはC₇～C₄₀-アルキルアリール基であるか、

またはR¹⁷とR¹⁸若しくはR¹⁷とR¹⁹は各々の場合においてそれらを結合する原子と一緒に環を形成し、M²は、珪素、ゲルマニウムまたはスズである)であり、そしてR¹¹及びR¹²は、同一または異なっていてそして、R¹⁷に関して与えられた意味を有し、m及びnは、同一または異なっていてそして、0、1または2であり、m+nは0、1または2、好ましくは0または1である]の化合物である、請求項1記載の方法。

【請求項4】 メタロセンが、式 I c

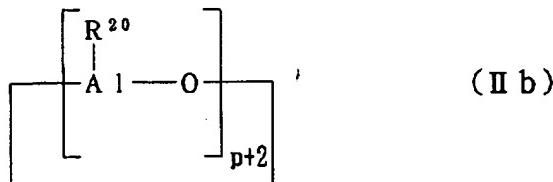
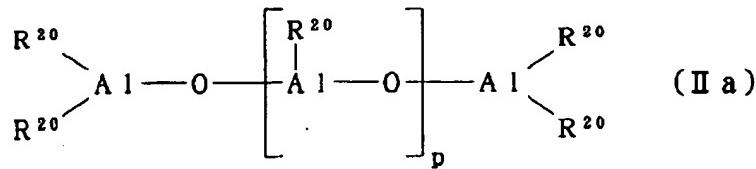
【化5】



[式中、

R¹及びR²は、請求項1で与えられた意味を有し、

R⁵及びR⁶は、請求項2で与えられた意味を有し、M²は、請求項3で与えられた意味を有し、R¹⁴及びR¹⁵は、R¹⁷及びR¹⁸の意味を有し、そしてR²⁴は、R¹⁷の意味を有する]の化合物である、請求項1記載の方法。



[式中、R²⁰基は、同一のまたは異なるC₁～C₆-アルキル基であり、そしてpは、4～30の整数である]のアルミニキサンである、請求項1記載の方法。

【請求項6】懸濁剤がプロパンまたはブタンである、請求項1記載の方法。

【請求項7】懸濁剤がプロパンである、請求項6記載の方法。

【請求項8】支持物質の上に存在する触媒を使用する、請求項1記載の方法。

【請求項9】エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンまたはヘキセンを重合させる、請求項1記載の方法。

【請求項10】請求項1記載の方法によって製造された、全ポリマーに対して100～80重量%のエチレン単位及び全ポリマーに対して0～20重量%の、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンまたは1-ヘキセンから誘導された単位を含み、そして約500～約50000の分子量M_w、約1～10の分子量分布M_w/M_n及び2～100cm³/gの粘度数を有するポリエチレンワックス。

【請求項11】請求項1記載の方法によって製造された、全ポリマーに対して80～100重量%のプロピレン単位及び全ポリマーに対して0～20重量%の、エチレンまたはもう一つのオレフィンから誘導された単位を含み、そして1000～50000g/モルの分子量M_w、1.5～5.0の多分散性M_w/M_n、2～100cm³/gの粘度数、50～150℃の融点、60～150℃の滴点、170℃での100～80000mPasの溶融粘度及びポリマー鎖中のコモノマー単位のランダムな分布を有するポリプロピレンワックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、残留灰分含量の低いポリオレインワックスの製造のための方法に関する。

記載の方法。

【請求項5】共触媒が、線状タイプの式II a及び/または環状タイプの式II b

【化6】

【0002】ポリオレインワックス、特にポリエチレンワックスは、多くの応用分野のために重要なものである。特に、高度に結晶性のワックスは、耐摩耗性印刷インクの混合物成分として、ペイント及びコーティングの艶消しにとって及び洗浄粉末のための乳化可能なワックスの製造にとって益々関心がもたれている。

【0003】懸濁方法においてメタロセン触媒を使用する100℃未満の温度でのワックスの製造は知られている(US 5,023,388; US 4,962,262; US 4,962,248; US 5,081,322; EP 416 566及びDE 4,134,088参照)。特にエチレンコポリマーウックスの製造における、既知の方法の1つの問題は、懸濁剤中で製造された生成物の溶解または膨潤である。芳香族化合物を含まないすべての従来使用してきた懸濁剤、例えばヘキサン、オクタンまたはジーゼル油は、50～90℃という低い温度でかなりの量のワックスを溶解し、そして120℃より上では完全にワックスを溶解することができる。

【0004】100～160℃の温度で支持されたチタン/マグネシウム触媒を使用する溶液法におけるワックスの製造もまた知られている(US 3,951,935参照)。しかしながら、生成物からの高沸溶媒の除去は複雑でありそして結果として高いコストをもたらす。50～90℃の温度範囲においては、これらの触媒は、ポリマーの分子量を制御するために、非常に高い水素分圧を要求し、これは、非常に顕著に重合活性を減少させる。

【0005】従って、本発明の目的は、ワックス生成物が固体の形で得られる方法であって、懸濁剤と、水素に対する高い感受性及び高い活性を有するこの方法のための触媒とから容易に分離することができ、その結果触媒を分離する必要が無い方法を見いだすことであった。

【0006】ポリオレインワックスは80℃までの温度では液体プロパン中に不溶性であることが見い出された。更にまた、高度に活性なメタロセン触媒を使用する重合が液体プロパン中で可能であることが見い出され

た。

【0007】従って、本発明は、懸濁液中でそしてメタロセン及び共触媒を含む触媒の存在下で、-40～100℃の温度で、0.5～120barの圧力でオレフィンま

たはジオレフィンを重合または共重合させることによつてポリオレフィンワックスを製造するための方法であつて、メタロセンが式I

【化7】



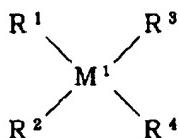
[式中、 M^1 は、周期表のIVb、VbまたはVIb族からの金属であり、 R^1 及び R^2 は、同一または異なつていて、そして水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリールオキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル基、 $C_7 \sim C_{40}$ -アリールアルキル基、 $C_7 \sim C_{40}$ -アルキルアリール基、 $C_8 \sim C_{40}$ -アリールアルケニル基またはハログン原子であり、 R^3 及び R^4 は、同一または異なつていて、そして中心原子 M^1 と共にサンドイッチ構造を形成

(I)

することができる単核若しくは多核炭化水素基であるか、または基 R^3 及び R^4 の一つが、置換された窒素原子である]の化合物であり、そして3個若しくは4個の炭素原子を有する低沸の炭化水素または低沸のハログン化炭化水素が懸濁剤として役立つ方法に関する。

【0008】本発明による方法のために使用される触媒は、メタロセン(成分A)及び共触媒(成分B)を含む。メタロセンは式I

【化8】

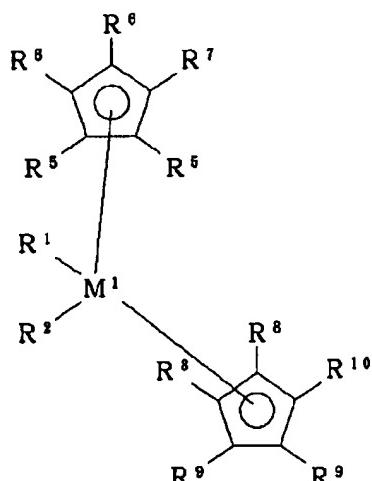


の化合物である。

【0009】この式はまた、式I a

(I)

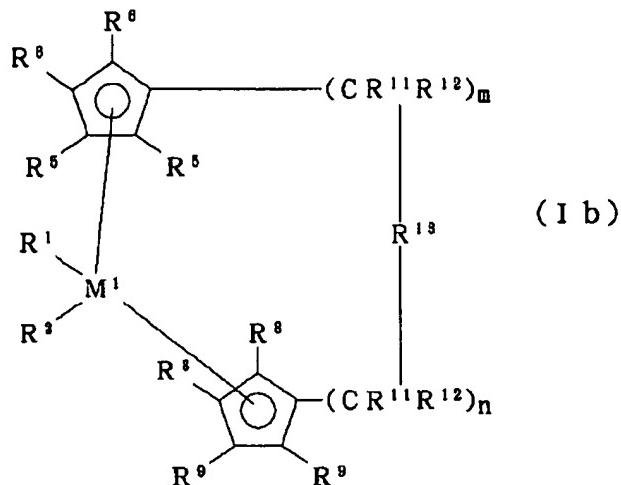
【化9】



の、式I b

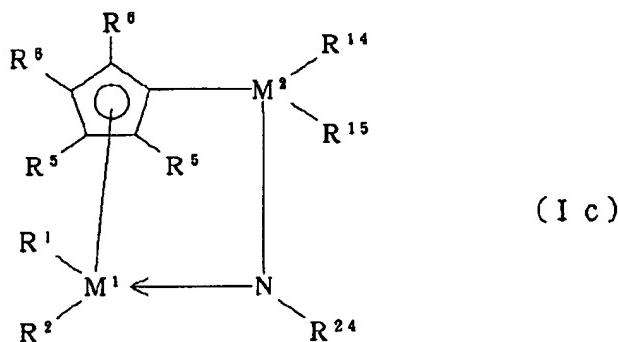
(I a)

【化10】



の、そして式 I c

【化11】



の化合物を含む。式 I 、 I a 、 I b 及び I c において、
M¹は、周期表のIV b 、 V b またはVI b 族からの金属、
例えばチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、好ましくはジルコニウム及びハフニウムである。

【0010】R¹及びR²は、同一または異なっていて、
そして水素原子、C₁～C₁₀-、好ましくはC₁～C₃-アルキル基、C₁～C₁₀-、好ましくはC₁～C₃-アルコキシ基、C₆～C₁₀-、好ましくはC₆～C₈-アリール基、C₆～C₁₀-、好ましくはC₆～C₈-アリールオキシ基、C₂～C₁₀-、好ましくはC₂～C₄-アルケニル基、C₇～C₄₀-、好ましくはC₇～C₁₀-アリールアルキル基、C₇～C₄₀-、好ましくはC₇～C₁₂-アルキルアリール基、C₈～C₄₀-、好ましくはC₈～C₁₂-アリールアルケニル基またはハロゲン原子、好ましくは塩素またはメチルである。

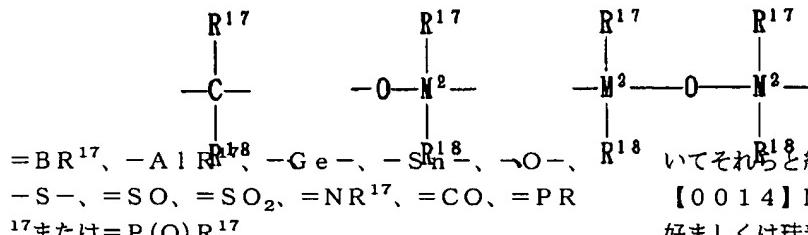
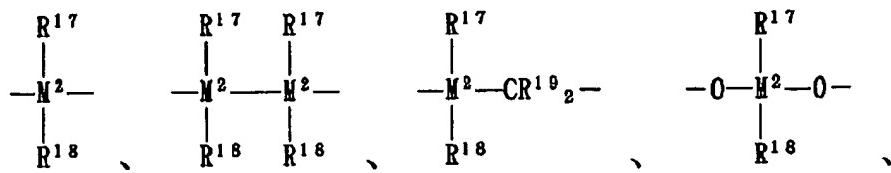
【0011】R³及びR⁴は、同一または異なっていて、
そして中心原子M¹と共にサンドイッチ構造を形成する
ことができる単核若しくは多核炭化水素基である。R³
及びR⁴は、好ましくはシクロペンタジエニル、インデニル、ベンゾインデニルまたはフルオレニルであり、そ
して基本構造が付加的な置換基を有するかまたはお互い

に橋かけされていることが可能である。更にまた、基R³及びR⁴の一つが置換された窒素原子であることがで
き、そしてR²⁴はR¹⁷の意味を有しそして好ましくはメ
チル、t-ブチルまたはシクロヘキシルである。

【0012】R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰は、同
一または異なっていて、そして水素原子、ハロゲン原
子、好ましくはフッ素、塩素若しくは臭素原子、C₁～
C₁₀-、好ましくはC₁～C₄-アルキル基、C₆～C₁₀-、
好ましくはC₆～C₈-アリール基、C₁～C₁₀-、
好ましくはC₁～C₃-アルコキシ基、-NR¹⁶₂、-S
R¹⁶、-OSiR¹⁶₃、-SiR¹⁶₃若しくは-PR¹⁶₂
基（式中、R¹⁶は、C₁～C₁₀-、好ましくはC₁～C₃-
アルキル基若しくはC₆～C₁₀-、好ましくはC₆～C₈-アリール基であるか、または、Si若しくはP含有
基の場合には、またハロゲン原子、好ましくは塩素原子
である）であるか、または任意の2つの隣合う基R⁵、
R⁶、R⁷、R⁸、R⁹若しくはR¹⁰は、それらに結合する
炭素原子と一緒に環を形成する。特に好ましい配位子
は、基本構造インデニル、フルオレニル及びシクロペン
タジエニルの置換された化合物である。

【0013】R¹³は、

【化12】



(式中、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} は、同一または異なつていてそして、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{30}-$ 、好ましくは $C_1 \sim C_4-$ アルキル基、特にメチル基、 $C_1 \sim C_{10}-$ フルオロアルキル基、好ましくは CF_3 基、 $C_6 \sim C_{10}-$ フルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基、 $C_6 \sim C_{10}-$ 、好ましくは $C_6 \sim C_8-$ アリール基、 $C_1 \sim C_{10}-$ 、好ましくは $C_1 \sim C_4-$ アルコキシ基、特にメトキシ基、 $C_2 \sim C_{10}-$ 、好ましくは $C_2 \sim C_4-$ アルケニル基、 $C_7 \sim C_{40}-$ 、好ましくは $C_7 \sim C_{10}-$ アリールアルキル基、 $C_8 \sim C_{40}-$ 、好ましくは $C_8 \sim C_{12}-$ アリールアルケニル基若しくは $C_7 \sim C_{40}-$ 、好ましくは $C_7 \sim C_{12}-$ アルキルアリール基であるか、または R^{17} と R^{18} 若しくは R^{17} と R^{19} は各々の場合にお

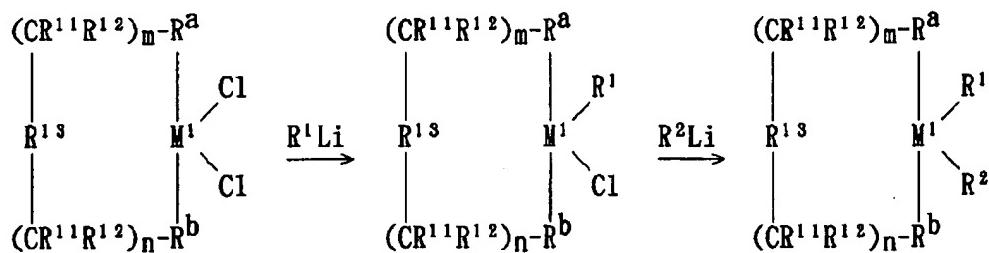
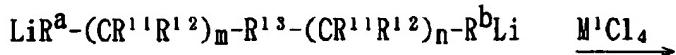
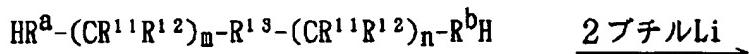
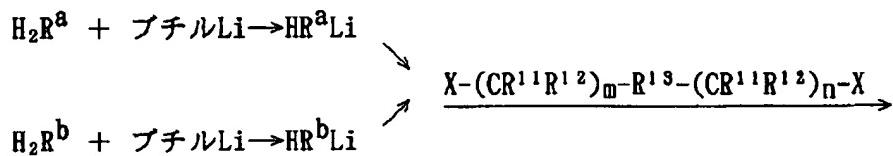
いてそれらと結合する原子と一緒に環を形成する。

【0014】 M^2 は、珪素、ゲルマニウムまたはスズ、好ましくは珪素及びゲルマニウムである。 R^{13} は、好ましくは、 $=CR^{17}R^{18}$ 、 $=SiR^{17}R^{18}$ 、 $=GeR^{17}R^{18}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=PR^{17}$ または $=P(O)R^{17}$ である。

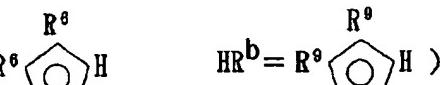
【0015】 R^{11} 及び R^{12} は、同一または異なつていてそして、 R^{17} に関して与えられた意味を有し、そして m 及び n は、同一または異なつていてそして、 0 、 1 または 2 、好ましくは 0 または 1 であり、 $m+n$ は 0 、 1 または 2 、好ましくは 0 または 1 である。 R^{14} 及び R^{15} は、 R^{17} 及び R^{18} の意味を有する。

【0016】上で述べたメタロセンは、以下の一般的な反応機構によって製造することができる：

【化13】



(X=Cl、Br、o-トシリ、



【0017】メタロセンは、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムの、好ましくはジルコニウムまたはハフニウムの置換されたまたは置換されていないシクロペニタジエニル錯体である。好ましく適切なメタロセンの例は、ビス(シクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ブチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(アルキルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1,2-ジメチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1,3-ジメチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1,2,4-トリメチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1,2,3-トリメチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(4-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(5-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(2-メチル-4,6-ジイ-プロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(アルキルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペニタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペニタジエニル)ジベンジルジルコニウムである。そして更に好ましいメタロセンは、ジアルキルシリル

タジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス-1-(2, 4-ジメチルシクロペントジエニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリルビス(1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(1-インデニル) ジメチルジルコニウム、ジメチルシリルビス-1-(2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリルビス-1-(2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス-1-(2-メチル-4-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス-1-(2-メチル-4-i-ブロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス-1-(4, 7-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドである。その他の使用可能なメタロセンは、ジフェニルメチレン(9-フルオレニル)(シクロペントジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル(9-フルオレニル)(シクロペントジエニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(9-フルオレニル)(シクロペントジエニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(1-インデニル)(シクロペントジエニ

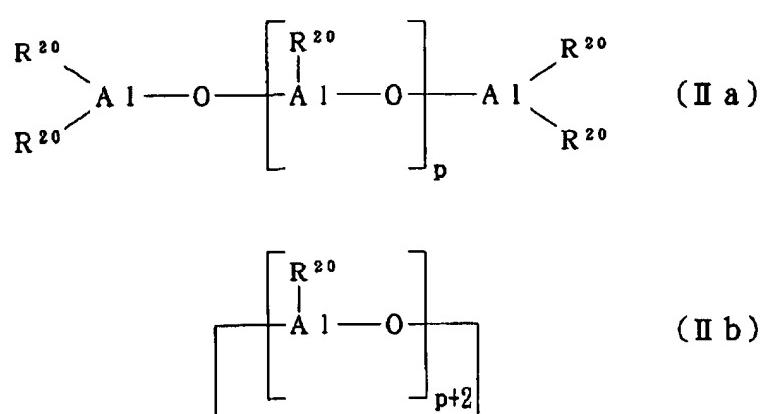
ル) ジルコニウムジクロリドである。

【0018】エチレンビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペントジエニル) ジメチルジルコニウム、ビス(メチルシクロペントジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(ブチルシクロペントジエニル) ジルコニウムジクロリド及びビス(シクロペントジエニル) ジルコニウムジクロリドが特に好ましく使用される。

【0019】原理的には、ルイス酸性のために中性メタロセンをカチオンに転化しそしてそれ(「不安定な配位」)を安定化することができる任意の化合物が、共触媒として適切である。このほかには、共触媒またはそれから生じるアニオンは、メタロセンカチオンとの何らかの別の反応を受けてはならない。

【0020】本発明により使用される触媒の共触媒(=成分B)は、好ましくはアルミニオキサンまたはもう一つの有機アルミニウム化合物である。アルミニオキサンは、線状タイプの式IIa及び/または環状タイプの式IIb

【化14】



の化合物である。これらの式において、R²⁰はC₁～C₆-アルキル基、好ましくはメチル、エチル、n-ブチルまたはイソブチル、特にメチルまたはブチルであり、そしてpは4～30、好ましくは10～20の整数であり、そしてまた基R²⁰が異なることが可能である。メチルアルミニオキサン及び、100:1～1:1のメチル/ブチル比を有するメチルブチルアルミニオキサンが特に好ましいが、ここでブチルはn-ブチルまたはi-ブチルまたはn-ブチル/i-ブチル混合物を意味するものと理解され、そしてこれらの基は任意の所望の、好ましくはランダムな分布を有す。

【0021】アルミニオキサンは種々の方法で製造することができる。1つの可能性は、トリアルキルアルミニウム、好ましくはトリメチルアルミニウムの溶液を少量の水と反応させることによってトリアルキルアルミニウムまたは種々のトリアルキルアルミニウムの混合物の薄い

溶液に注意深く水を添加することである。これは、好ましくは、冷却して、例えば高速攪拌機により激しく混合することによって行われる。このような反応において生成された不溶性アルミニオキサンもまた、触媒成分Bとして使用することができる。

【0022】もう一つの可能性は、例えば、少なくとも一種のアルキルアルミニウムの溶液中に不活性条件下で支持物質を懸濁させそしてこの懸濁液を水によって加水分解することによって、支持されたアルミニオキサンを製造することである。

【0023】この支持物質は、元素Al、K、Mg、Na、Si、Ti、Zrの1種またはそれ以上の他の酸化物を附加的に含むことができそして/またはその表面がアルキルシラン、アルキルハロシラン、アルコキシシラン、シラザン若しくは他のアルキル化合物との反応によって疎水性にされていてもよいシリカまたはアルミナで

ある。使用前に、支持物質は、真空中で、オーブン中で、加熱された流体床中または別の方法によって吸収された水及び酸素を除去することができる。このようにして予備処理された支持物質は3重量%未満の残留水含量を有するが、これは1000°Cで2時間か焼することによって除去することができる。

【0024】支持されたアルミニノキサンを製造するために、支持物質を、不活性条件下で、式A1R²¹₃ [式中、R²¹はC₁～C₆—アルキル基、C₁～C₆—フルオロアルキル基、C₆～C₁₈—アリール基、C₆～C₁₈—フルオロアリール基または水素原子、好ましくはメチル、エチル、i—プロピル、n—ブチル、i—ブチルである]の少なくとも一種のアルキルアルミニウムの溶液中に攪拌して入れ、そして攪拌等によって懸濁させる。支持物質は、アルキルアルミニウム1モルあたり100g未満、好ましくは50g未満の量で使用される。溶媒の量は、20重量%まで、好ましくは10重量%までの支持物質を懸濁するように選択される。この目的のために既知の芳香族溶媒例えはトルエンのほかに、脂肪族溶媒例えはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、n—デカンまたは、芳香族化合物を含まないディーゼル油(60°C～300°Cの範囲の沸点)もまた使用することができる。

【0025】水または溶液、他の溶媒中の水の混合物またはエマルションを、冷却しそして激しく混合しながら-20°C～+60°Cの温度で支持物質の懸濁液に注意深く添加する。この場合水の量は連続的にまたは少しづつ回分式に計り込む。水の全体量は、初期に導入されたアルキルアルミニウム化合物のアルミニウム1モルに対して50～100モル%、好ましくは50～80モル%である。

【0026】別 の方法においては、微粉化した硫酸銅5水和物をトルエン中にスラリー化し、そして4g原子のA1につき約1モルのCuSO₄×5H₂Oが利用可能であるような量で約-20°Cで不活性ガス下でトリアルキルアルミニウムをガラスフラスコ中のこのスラリーに添加する。アルカンの放出を伴うゆっくりとした加水分解の後で、反応混合物を室温で24～48時間放置するが、この間には温度が30°Cより高く上がるのを防止するために反応混合物を冷却する必要があると考えられる。トルエン中に溶解されたアルミニノキサンを、次に、硫酸銅から濾別し、そしてトルエンを真空中で留去する。

【0027】更にまた、アルミニノキサンは、不活性脂肪族または芳香族溶媒中に溶解されたトリアルキルアルミニウムを結晶水を含むアルミニウム塩と反応させることによって得られる。ヘプタン及びトルエン並びに硫酸アルミニウムが好ましい。使用される溶媒とアルキルアルミニウムとの間の容量比は、1：1～50：1好ましくは5：1であり、そしてアルカンの放出によって制御す

ることができる反応時間は1～200時間、好ましくは10～40時間である。

【0028】結晶水を含むアルミニウム塩の中で、特に高い結晶水含量を有する塩が使用される。硫酸アルミニウム水和物、特にAl₂(SO₄)₃ 1モルあたりそれぞれ16及び18モルの特に高い結晶水含量を有する化合物であるAl₂(SO₄)₃×16H₂O及びAl₂(SO₄)₃×18H₂Oが特に好ましい。

【0029】以下は、メチルアルミニノキサンの製造の例である：37.1gのAl₂(SO₄)₃×18H₂O(0.056モル、これは1モルの水に対応する)を250cm³のトルエン中に懸濁させ、50cm³のトリメチルアルミニウム(0.52モル)を添加しそして20°Cで反応させる。30時間の反応時間の後で、約1モルのメタンが放出されていた。次に、この溶液を固体硫酸アルミニウムから濾別した。トルエンを留去して19.7gのメチルアルミニノキサンを得た。収率は理論値の63%であった。凝固点降下法によってベンゼン中で測定した平均分子量は1170であった。A1(R²⁰)—O単位の計算された数は20.2であった。従って、平均低量重合度は約20であった。

【0030】アルミニノキサンを製造するための別の変法例は、好ましくは液体モノマー中の、最初に重合反応器中に導入された懸濁剤中にトリアルキルアルミニウムを溶解させ、そして次にアルミニウム化合物を水と反応させることから成る。アルミニノキサンの製造のための上で述べた方法以外に、他の方法を使用することもできる。製造方法の如何を問わず、すべてのアルミニノキサン溶液の一般的な特徴は、種々の含量の未転化のトリアルキルアルミニウムであり、これは遊離の形でまたは付加物として存在する。アルミニノキサンは、上で述べた製造方法から得られた溶液としてまたは懸濁液としてのどちらかで使用される。

【0031】更にまた、有用な有機アルミニウム化合物は、式A1R²¹₂H、A1R²¹₃、A1R²¹₂C1、Al₂R²¹₃C1₃及びA1R²¹C1₂ [式中、R²¹はC₁～C₆—アルキル基、C₁～C₆—フルオロアルキル基、C₆～C₁₈—アリール基、C₆～C₁₈—フルオロアリール基または水素原子である]の化合物である。R²¹の例はメチル、エチル、i—プロピル、n—ブチル、i—ブチルまたはn—オクチルである。

【0032】本発明により使用される触媒の製造は、種々の方法による遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物との反応によって行うことができる：

- 1) 有機アルミニウム化合物を、適切な溶媒、例えは、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエンまたはジクロロメタン中で-20°C～+120°Cの温度で、好ましくは15°C～40°Cで、激しい混合によって、例えは攪拌によって遷移金属化合物と接触せしめる。A1/M¹のモル比は、1：1～10000：1好ましくは1

0 : 1 ~ 2 0 0 0 : 1 であり、そして反応時間は、0.01モル/dm³より高い、好ましくは0.5モル/dm³より高いアルミニウム濃度で不活性ガス下で5~120分好ましくは10~30分である。

【0033】2) 不溶性のまたは支持されたアルミニノキサンを、脂肪族不活性懸濁剤、例えばn-デカン、ヘキサン、ヘプタンまたはディーゼル油中に1~40重量%、好ましくは5~20重量%のアルミニノキサンを含む懸濁液として、不活性溶媒、例えばトルエン、ヘキサン、ヘプタンまたはジクロロメタン中の細かく粉碎された遷移金属化合物またはその溶液と、1 : 1 ~ 1 0 0 0 0 : 1、好ましくは10 : 1 ~ 2 0 0 0 : 1 の A 1 / M¹ のモル比で、-20℃~+120℃、好ましくは15℃~40℃の温度で、5~120分、好ましくは10~30分の反応時間の間、激しく混合しながら反応させる。

【0034】触媒の製造のための反応の間、特に可視領域に吸収極大を有するメタロセンを使用する場合には、反応混合物の色変化を観察するが、これは反応の進行を監視することを可能にする。

【0035】このようにして製造された触媒は、懸濁液として重合のために直接使用されるかまたは、濾過若しくは傾瀉によって分離されそして不活性懸濁剤、例えばトルエン、n-デカン、ヘキサン、ヘプタン、ディーゼル油、ジクロロメタンによって洗浄されるかのどちらかである。この洗浄の後で、それを、真空中で乾燥し、粉末またはまだ密着している溶媒を含むものとして、不活性懸濁剤、例えば、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、ディーゼル油またはジクロロメタン中に再懸濁し、そして懸濁液として重合系中に計り込むことができる。

【0036】1) または2) に従って製造された触媒はまた予備重合された形で使用することができ、またはメタロセンを支持体に付与しそしてこの形で使用しても良い。好ましくは、重合させられるオレフィンの一つを、予備重合のために使用する。適切な支持物質の例は、シリカゲル、アルミナ、固体アルミニノキサンまたはその他の中機若しくは無機支持物質である。ポリオレフィン支持体もまた適切である。式 R²²_xNH_{4-x}B R²³₄、R²²_xPH_{4-x}B R²³₄、R²²₃C B R²³₄またはB R²³₃の化合物もまた、有機アルミニウム化合物の代わりに共触媒として使用することができる。これらの式において、xは1~4の数であり、基R²²は、同一または異なって、好ましくは同一であって、そしてC₁~C₁₀-アルキル若しくはC₆~C₁₈-アリールであるか、または2つの基R²²がそれらを結合する原子と一緒に環を形成し、そして基R²³は、同一または異なって、好ましくは同一であって、そしてアルキル、ハロアルキルまたはフッ素によって置換されていてもよいC₆~C₁₈-アリールである。特に、R²²はエチル、プロピル、ブチルまたはフェニルであり、そしてR²³はフェニル、ペンタフルオロフ

エニル、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル、メチル、キシリルまたはトリルである。

【0037】これらの共触媒は、R¹及びR²がC₁~C₁₀-アルキル基またはアリール若しくはベンジル基、好ましくはメチル基である場合には、式Iのメタロセンと組み合わせて特に適切である。式Iのメタロセンを与える誘導化は、文献から知られている方法によって、例えばアルキル化剤例えばメチルリチウムとの反応によって実施することができる (Organometallics 9 (1990) 153 9及びJ. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 6263参照)。

【0038】上で述べた共触媒を使用する時には、実際の(活性な)重合触媒は、メタロセン反応生成物と上で述べた化合物の一つとから成る。従って、まず、この反応生成物を、好ましくは重合反応器の外で、適切な溶媒例えばトルエンを使用する別個のステップで製造する。

【0039】使用されるモノマーは、2~18の炭素原子を有する直鎖のまたは分岐したオレフィンまたはジオレフィンである。これらの例は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、2-メチル-1-ブロペソ、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、ステレン、シクロペンテン、シクロヘキセン、1, 3-ブタジエン、1, 4-ペントジエン、1, 4-または1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンである。エチレンまたはプロピレンの重合及びエチレンまたはプロピレンと3~10の炭素原子を有するオレフィンとの共重合が好ましく、特に好ましく製造されたコポリマーワックスはエチレン/プロピレンワックス、エチレン/1-ブテンワックス、エチレン/1-ヘキセンワックス及びエチレン/プロピレン/1-ブテンターポリマーワックスである。

【0040】前記重合は、1つまたはそれ以上のステップで回分式でまたは連続的に実施され、そして重合活性におけるほんの僅かな時間依存減少の故に、任意の所望の滞留時間が可能である。温度は、0~100℃、好ましくは60~80℃である。モノマーの全量に対して70~100、好ましくは80~100重量%のエチレンまたはプロピレン、及びモノマーの全量に対して0~30、好ましくは0~20重量%の少なくとも一種のコモノマーが重合される。

【0041】水素を分子量制御剤として添加するが、水素分圧は0.05~50bar、好ましくは0.1~25bar、特に0.2~10barの範囲である。オレフィン/水素のモル比は2~200、好ましくは4~50である。更にまた、重合温度を変えることが可能である。多段法によってまたは1より多い触媒の混合物を使用することによって、広い分子量分布のポリマー入手できる。更にまた、本発明による方法において得られるポリマーの分子量は、使用される触媒成分Aのタイプによっておよ

び触媒系の A_1/M^1 の比によって決定される。重合系における全圧力は 0.5~1.20 bar である。5~6.4 bar の工業的に特に興味ある圧力範囲での重合が好ましい。

【0042】この反応においては、遷移金属成分は、遷移金属に関して、溶媒 1dm^3 あたりまたは 1dm^3 の反応器容積あたり $10^{-3}\sim10^{-7}$ 、好ましくは $10^{-4}\sim10^{-6}$ モルの M^1 の濃度で使用される。共触媒は、アルミニウム含量に関して、溶媒 1dm^3 あたりまたは反応器容積 1dm^3 あたり $10^{-5}\sim10^{-1}$ モル、好ましくは $10^{-4}\sim10^{-2}$ モルの濃度で使用される。しかしながら、原理的には、もっと高い濃度もまた可能である。

【0043】懸濁剤として役に立つ溶媒は、3個若しくは4個の炭素原子を有する低沸の炭化水素、例えば、プロパン、i-ブタン、n-ブタン、または低沸のハロゲン化炭化水素、例えば、塩化メチレン、及びこれらのお互いのそして、所望の場合には、他の懸濁剤、例えばヘプタン、オクタン、ディーゼル油、トルエンとの、または上で述べたようなオレフィンとの混合物である。プロパン、n-ブタンまたはi-ブタン、特にプロパンが好ましく使用される。

【0044】重合のためには、触媒の添加の前に、もう一つのアルキルアルミニウム化合物、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムまたはイソプレニルアルミニウムの 1kg の反応器内容物あたり $1\sim0.001$ ミリモルの A_1 の濃度での添加を、重合系を不活性にするために行なうことができる。更に、これらの化合物はまた、分子量を制御するために付加的に使用することができる。

【0045】本発明に従って製造されたポリオレフィンワックスは、懸濁剤から分離されそして乾燥される。本発明に従って製造されるポリエチレンワックスは、全ポリマーに対して $100\sim80$ 重量%のエチレン単位及び全ポリマーに対して $0\sim20$ 重量%のもう一つのオレフィン、ジオレフィンまたは別の不飽和炭化水素、特にプロピレン、1-ブテン、2-ブテンまたは1-ヘキセンから誘導された単位を含む。それらは、約 $500\sim50000$ 、好ましくは約 $2000\sim20000$ の分子量 M_w を有する。分子量分布(多分散性) M_w/M_n は、極めて狭くそして約 $1\sim10$ 、好ましくは $1\sim4$ である。ワックスの粘度数は $2\sim100\text{cm}^3/g$ の範囲である。ワックスの溶融範囲は、ホモポリマーに関する約 $126\sim131^\circ\text{C}$ から共重合によって約 $80\sim90^\circ\text{C}$ までの任意の所望の温度まで調節することができる。

【0046】本発明に従って製造されるポリプロピレンワックスは、全ポリマーに対して $80\sim100$ 、好ましくは $90\sim100$ 重量%のプロピレン単位及び全ポリマーに対して $0\sim20$ 、好ましくは $0\sim10$ 重量%のエチレンまたは上で述べた他のオレフィンの一つから誘導された単位を含む。それらは、 $1000\sim50000\text{g}/$

モル、好ましくは $8000\sim45000\text{g}/\text{モル}$ の分子量 M_w 、 $1.8\sim5$ 、好ましくは $2\sim4$ の多分散性 M_w/M_n 、 $2\sim100\text{cm}^3/g$ 、好ましくは $10\sim60\text{cm}^3/g$ の粘度数、 $50\sim150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $70\sim140^\circ\text{C}$ の融点、 $60\sim150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $80\sim150^\circ\text{C}$ の滴点、 170°C での $100\sim80000\text{mPas}$ 、好ましくは $120\sim10000\text{mPas}$ の溶融粘度及びポリマー連鎖中のコモノマー単位のランダムな分布を有する。

【0047】本発明による方法の利点は、制御のために水素を使用する時でさえ $0\sim100^\circ\text{C}$ の温度で非常に高い活性を有する触媒系を使用することができる。これは、重合後の触媒の分解または生成物の精製を不需要にする。

【0048】更にまた、本発明による方法は、ランダムなコモノマー分布若しくは特定のアイソタクチックな若しくはシンジオタクチックな系列長さ (sequence lengths) を有する生成物または特定のコモノマーを含むコポリマーが低いコストで得られるようする触媒系を使用することを可能にする。

【0049】本発明による方法の別の利点は、しばしば生成物に付着する残留量の懸濁剤の除去の容易さである。プロパンを懸濁剤として使用する時には、単に大気圧に低下させることによって残留量を除去することができる。

【0050】本発明による方法の別の利点は、本発明による触媒の水素に対する高い感受性である。他の触媒系と比較して、ワックスに典型的なポリマー分子量を達成するために必要な水素分圧はより低い。

【0051】本発明による方法の別の重要な経済的利点は、本発明による触媒の低い水素化効果であり、これにより使用されるオレフィンに対するポリマー収率が改善される。その結果、重合系の気体空間から除去しなければならない水素化された副生成物はほとんどない。

【0052】

【実施例】以下の実施例は、本発明を更に詳細に例示することを意図する。VNは cm^3/g での粘度数である。 M_w は重量平均分子量であり、 M_n は数平均分子量であり、 M_w/M_n は多分散性であり、そして上の三つはゲルバーミエーションクロマトグラフィーによって測定される ($\text{g}/\text{モル}$ で与えられる数)。MVは 170°C で回転粘度計によって測定される溶融粘度である。BDは g/dm^3 でのポリマー粉末のかさ密度である。融点、結晶化点、それらの半値幅、融解及び結晶化のエンタルピー並びにガラス転移温度 (T_g) は、DSC測定 ($10^\circ\text{C}/\text{分}$ の加熱/冷却速度) によって測定された。

【0053】実施例

すべてのガラス装置は、真空中で加熱することによって乾燥そしてアルゴンまたは窒素でフラッシュした。すべての操作は、水分及び酸素を排除して Schlenk タイプの容器中で実施した。使用した溶媒は、各々の場合にア

ルゴンの下でNa/K合金上で新たに蒸留しそしてSchlenkタイプの容器中に貯蔵した。

【0054】与えられるポリマー融点は、2回目の溶融(10℃/分)に関するDSC測定から取られる。アイソタクチック指数は、Dechant, "UR-spektroskopische Untersuchungen von Polymeren" (ポリマーのIR分光分析)、Akademie Vlg., Berlin 1972に従って99.8cm⁻¹及び97.2cm⁻¹のバンドの強度比によってサンプルの事前の抽出無しでFT/IRスペクトルから測定した。

【0055】比較例のために、メチルアルミニノキサンをトルエン中の10%溶液として商業的に購入したが、アルミニウム分析による測定では36mgA1/cm³を含んでいた。ベンゼン中の凝固点降下によって測定して、平均低量重合度nは20であった。水及び硫酸による加水分解の後で、Schwarzenbachの方法による錯滴定によってアルミニウム分析を実施した。

【0056】実施例1

触媒を製造するために、5mgのrac-エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドをトルエン中のメチルアルミニノキサン溶液20cm³(27ミリモルのA1に対応する)中に溶解し、そして15分間放置することによってメチルアルミニノキサンと反応させた。平行して、窒素でフラッシュした乾いた16dm³の反応器に4kgのプロパンを満たし、そして1.5barの水素及び4.5barのエチレンを30℃で導入した。トルエン中のメチルアルミニノキサン溶液30cm³を圧力ロックを介して添加し、反応器内容物を70℃に加熱しそして100rpmで攪拌した。20分後に、圧力ロックを介して触媒を添加して250rpmで重合を開始した。重合温度を冷却によって70℃で制御し、そして全圧力をエチレンの添加によって31barで一定に保持した。1時間の重合時間の後で、イソプロパノールの添加によって反応を停止し、そして反応器の圧力を抜きそして開いた。生成物を乾燥すると、28cm³/gのVN及び126℃の融点(DSC)を有する0.45kgの自由に流動する粉末が得られた。融解のDSCエンタルピーは241J/gであった。篩分析は150μmのd₅₀値を与えた。140℃での溶融物の粘度は1470mPasであった。

【0057】実施例2

触媒を製造するために、6mgのビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドをトルエン中のメチルアルミニノキサン溶液20cm³(27ミリモルのA1に対応する)中に溶解し、そして15分間放置することによってメチルアルミニノキサンと反応させた。平行して、窒素でフラッシュした乾いた16dm³の反応器に4kgのプロパンを満たしそして70℃で温度制御した。この温度で、0.5barの水素及びトルエン中のメチルアルミニノキサン溶液30cm³を圧力ロックを介して添加し、そしてこのバッチを100rpmで攪拌した。エチレンによって加圧して全圧力を31barに高め、そして圧力ロックを介して触媒を

添加し250rpmで重合を開始した。重合温度を冷却によって70℃で制御し、そして全圧力をエチレンの追加の添加によって一定に保持した。1時間の重合時間の後で、イソプロパノールの添加によって反応を停止し、そして反応器の圧力を抜きそして開いた。生成物を乾燥すると、17cm³/gのVNを有する0.45kgの自由に流動するワックス粉末が得られた。140℃での溶融粘度は240mPasであった。

【0058】実施例3

触媒を製造するために、4.2mgのrac-ジメチルシリルビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドをトルエン中のメチルアルミニノキサン溶液20cm³(27ミリモルのA1に対応する)中に溶解し、そして15分間放置することによってメチルアルミニノキサンと反応させた。平行して、窒素でフラッシュした乾いた16dm³の反応器に2.5kgのプロパン及び1.4kgのプロピレンを満たし、そして1.5barの水素を30℃で導入した。トルエン中のメチルアルミニノキサン溶液30cm³を圧力ロックを介して添加し、反応器内容物を70℃に加熱しそして100rpmで攪拌した。圧力ロックを介して触媒を添加し250rpmで重合を開始した。重合温度を冷却によって70℃で保持した。1時間の重合時間の後で、イソプロパノールの添加によって反応を停止し、そして反応器の圧力を抜きそして開いた。生成物を乾燥すると、14cm³/gのVN及び133℃の融点(DSC)を有する0.45kgの自由に流動する粉末が得られた。融解のDSCエンタルピーは95.7J/gであり、そしてアイソタクチック指数はIRによって87%であった。170℃での溶融粘度は100mPasであった。

【0059】実施例4

触媒を製造するために、4.9mgのrac-エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドをトルエン中のメチルアルミニノキサン溶液20cm³(27ミリモルのA1に対応する)中に溶解し、そして15分間放置することによってメチルアルミニノキサンと反応させた。平行して、窒素でフラッシュした乾いた16dm³の反応器に2.5kgのプロパン及び1kgのプロピレンを満たし、そして1.5barの水素及び5.5barのエチレンを30℃で導入した。トルエン中のメチルアルミニノキサン溶液30cm³を圧力ロックを介して添加し、反応器内容物を70℃に加熱しそして100rpmで攪拌した。圧力ロックを介して触媒を添加し250rpmで重合を開始した。重合温度を冷却によって70℃で制御し、そして全圧力をエチレンの添加によって34barで一定に保持した。1時間の重合時間の後で、イソプロパノールの添加によって反応を停止し、そして反応器の圧力を抜きそして開いた。生成物を真空中で乾燥すると、37cm³/gのVN及び87℃の融点(DSC)を有する2.70kgのコポリマーワックスが得られた。融解のDSCエンタルピーは70.4J/gであった。140℃での溶融粘度は610

0 mPasであった。

【0060】実施例5

支持されたアルミニキサンの製造：6 dm³の芳香族化合物を含まないディーゼル油（沸点100～120℃）を、不活性条件下で16 dm³の攪拌された反応器中に最初に導入し、0.60 dm³のトリメチルアルミニウム（6.24モル）を添加し、そしてこの混合物を25℃で温度制御した。アルゴン流動床中で120℃で予め乾燥しておいた240 gのシリカゲル（^(R)Aerosil R 812；Degussa AG）を、粉末漏斗を介してこの反応器中に入れそして攪拌機及び再循環系によって均一に懸濁させた。反応器内容物を、ポンプによって反応器の底の接続部を介して再循環系によって吸入し、ミキサー中に圧送し、そしてそこから熱交換器を経由して上昇パイプを通して反応器に戻した。このミキサーは、パイプの断面を狭くすることによって供給物の流量が増加し、少量の供給ラインが軸方向に、かつ流れ方向に逆らってその乱流帶の中へ走り、このラインにより定期的に毎回一定量の水が40 barのアルゴン下に導入されるように設計されていた。全部で92 gの水を、4時間にわたって15秒毎に0.1 cm³ずつミキサー中に導入した。25℃の反応器の内部温度での水の添加が完了した後で、再循環系を停止し、そして反応器内容物を更に5時間25℃で攪拌した。

【0061】このようにして製造された支持されたアルミニキサンを、ディーゼル油（沸点100～120℃）中の12%懸濁液として使用した。アルミニウム含量は、懸濁液1 cm³あたりA1 1.06ミリモルであった。単離された固体は31重量%のA1を含んでいた。懸濁剤は0.1重量%未満のアルミニウムしか含んでいなかった。

【0062】触媒の製造：5 cm³の支持されたアルミニキサンの懸濁液を、アルゴン下でG3のSchlenkタイプのフィルターチューブ中に注ぎそして濾別した。残る固体を、20 cm³の芳香族化合物を含まない不活性ディーゼル油（沸点100～120℃）中に再懸濁させた。無水トルエン中のビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドの1/250モル溶液2.5 cm³を、この懸濁液中に導入し、そしてこの混合物を、30℃で1/4時間攪拌した。次に、この混合物を濾過し、残る固体を20 cm³のディーゼル油で洗浄し、そして重合のために20 cm³のディーゼル油中に再び再懸濁させた。

【0063】重合：平行して、窒素でフラッシュした乾いた16 dm³の反応器に4 kgのプロパンを満たし、そして2.5 barの水素及び4.5 barのエチレンを30℃で導入した。反応器内容物を70℃に加熱し、トルエン中のトリメチルアルミニウム溶液2 cm³を圧力ロックを介して添加し、そしてこの混合物を100 rpmで攪拌した。圧力ロックを介して触媒を添加して250 rpmで重合を開始した。重合温度を冷却によって70℃で制御し、そ

して全圧力をエチレンの添加によって33.5 barで一定に保持した。1時間の重合時間の後で、イソプロパノールの添加によって反応を停止し、そして反応器の圧力を抜きそして開いた。生成物を乾燥すると4.0 cm³/gのVNを有する0.20 kgのワックス粉末が得られた。融解のDSCエンタルピーは209.5 J/gであった。GPC分析は700 g/molのM_wで1.4のM_w/M_nを示した。

【0064】実施例6

7 mgのビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを、実施例1と同様にしてトルエン中のメチルアルミニキサン溶液20 cm³中で予備活性化した。0.5 barの水素を使用して実施例1による重合を繰り返し、6 barのエチレン分圧を連続的に一定に保持し、そして4 g/時の水素を重合の間、60に分けて回分式に附加的に計り込んだ。特性データを表1中にまとめる。

【0065】実施例7～10

表1中のメタロセン各7 mgを使用して実施例6を繰り返した。特性データを表1中にまとめる。

【0066】ジメチルシリルビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドの製造

50 cm³のTHF中の7 gのインデンを、不活性条件下で0℃で24 cm³のブチルリチウム（ヘキサン中で2.5モル）と反応させた。混合物を室温に加熱し、40 cm³のTHF中の10 gのジメチルジクロロシランの溶液に滴加し、そしてこの混合物を4時間還流した。このバッチの水による分解、ジエチルエーテルによる抽出、及び2:1のトルエン/ヘキサンを使用してのSiO₂上のクロマトグラフィーにより固体としてジメチルビス（インデニル）シラン3.28 gを得た。MS (m/e, I rel %) : 496(100, M⁺) ; CDCl₃中の¹H NMR : 2.22 ppm (12H, s), 2.27 ppm (6H, s), 3.40 ppm (4H, s), 6.8～7.4 ppm (14H, m)。

【0067】この固体をジエチルエーテル中に溶解し、そして5.8 cm³のブチルリチウム（ヘキサン中の2.5モル）を0℃でゆっくりと添加した。室温での1時間の攪拌及び懸濁液の濃縮の後で、リチウム塩を濾別そしてヘキサンで洗浄した。1.54 gのジルコニウムテトラクロリドを50 cm³の塩化メチレンと混合し、この混合物を-78℃に冷却し、そして単離したリチウム塩を攪拌しながら添加した。このバッチを-20℃で2時間攪拌し、次に室温に加熱し、そして溶媒を除去した。トルエン/THFによる抽出及びヘキサンによる洗浄により、3:1のrac/meso比を有するジメチルシリルビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド3.8 gが得られた。CDCl₃中の¹H NMR : 2.25 ppm (meso 6H, s), 2.35 ppm (meso 12H, s), 2.68 ppm (rac 6H, s), 2.78 ppm (rac 2H, 2), 6.0 ppm (meso 2H, d), 6.08 ppm (rac 2H, d), 6.50～7.65 ppm (14H, m)。

【0068】実施例11

7 mgのビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドを実施例 1 と同様にして予備活性化した。平行して、窒素でフラッシュした乾いた 1.6 dm³の反応器に 5 kg のプロパン及び 1.60 g のプロピレンを満たした。トルエン中のメチルアルミニノキサン溶液 3.0 cm³を圧力ロックを介して添加し、反応器を 70 °C に加熱し、内容物を 250 rpm で攪拌し、そして 0.5 bar の水素及び 4 bar のエチレンを導入した。圧力ロックを介して触媒を添加して重合を開始した。重合温度を冷却によって 70 °C で制御し、そして全圧力をエチレンの添加によって 3.2 bar で一定に保持し、そして水素を 4 g / 時で 60 ステップで回分式に添加した。1 時間の反応時間の後で、イソプロパノールの添加によって重合を停止し、そして反応器の圧力を抜きそして開いた。真空中で生成物を乾燥すると 1.8 cm³ / g の VN 及び 120 °C の融点 (DSC) を有するコポリマーワックス 1.1 kg が得られた。融解の DSC エンタルピーは 243 J / g であった。140 °C での溶融粘度は 25.8 mPaxs であった (表 2)。

【0069】実施例 12

メタロセンを活性化しそして反応器中への初期導入するために、トルエン中のメチルアルミニノキサン溶液の代わりにヘプタン中の同じモル量のメチルイソブチルアルミニノキサン溶液を使用した以外は、実施例 11 を繰り返した。この 10 重量% のヘプタン溶液は、EP 442, 300 の実施例 7 に従って製造した。サンプルの完全な加水分解によって生成されたガスの GC 分析は、12.5 モル% の i-ブタン及び 87.5 モル% のメタンを与えた。重合は、1.1 cm³ / g の VN 及び 117 °C の DSC 融点を有する 650 g のコポリマーを与えた (表 2)。

【0070】実施例 13

6.25 mg のビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドを支持されたアルミニノキサン上の触媒の製造のために実施例 5 におけるように使用し、そして次に実施例 11 と同様にして共重合のために使用したが、追加のメチルアルミニノキサンは添加せずそして、代わりに、ヘプタン中のトリイソブチルアルミニウム 5 ミリモルを反応器中に導入した。重合は、2.5 cm³ / g の VN 及び 116.2 °C の DSC 融点を有するコポリマー 1.0 kg を与えた。

(表 2)。

【0071】実施例 14 及び 15

それぞれ 7 mg のビス（メチルシクロペントジエニル）ジルコニウムジクロリド及び 6 mg のビス（n-ブチルシクロペントジエニル）ジルコニウムジクロリドを使用して、実施例 11 を繰り返した。結果を表 2 中にまとめます。

【0072】実施例 16 ~ 18

増加する量のプロピレンを初期に導入して、実施例 11 を繰り返した。結果を表 2 中にまとめます。¹³C NMR によると、実施例 18 からの生成物は、融解熱から計算して約 53 % の結晶化度で 7.5 モル% のプロピレンを含んでいた。生成物は凝集していない粉末として得られ、そして反応器には堆積物が無かった。このように低い結晶性生成物でさえプロパン中に溶解しないままであった。

【0073】実施例 19 ~ 26

プロピレンの代わりの液体として表 3 中の異なるコモノマー（1-ヘキセン、1-ブテン、4-メチル-1-ペントン）の量及びタイプを最初に導入することによって、実施例 11 を繰り返した。次に、表 3 中のメタロセン約 7 mg を使用して重合を開始した。生成したワックスは、300ないし 400 g / dm³ を越えるかさ密度を有する固体粉末であった。実験の触媒収量及び分析データを表 3 中にまとめます。

【0074】実施例 27

実施例 11 と同様に、6.5 mg の触媒 A を予備活性化し、そして 8.9 cm³ のプロピレン及び付加的な 1.60 cm³ の 4-メチル-1-ペントンを注入して反応器を準備した。次に、実施例 11 におけるように重合を 70 °C で実施した。1 時間後に生成されたターポリマーワックスは、21.3 cm³ / g の VN、114.6 °C の融点、1.85 J / g の融解熱及び 4.85 g / dm³ のかさ密度を有していた。¹³C NMR は、3.6 モル% のプロピレン及び 0.2 モル% の 4-メチル-1-ペントンの組み込みを示した。触媒収量は 7.1 kg / Zr ミリモルであった。

【0075】

【表 1】

実施例	触媒	CY	VN	Mv	T _m	H _f
6	A	32.6	33	1320	130	280
7	B	36	23	1150	128	279
8	C	33	32	3090	129	278
9	D	40	45	13084	130	271
10	E	28	29	2040	129	275

【表 2】

【0076】

実施例	触媒	C ₃ のg	CY	VN	C ₃ のモル%	Mv	T _m	H _f
11	F	160	57.7	18	1.9	258	120	243
12	F	160	32	11	3.0	68	117	231
13	G	160	73	25	3.3	1090	116	215
14	A	160	38	23	1.0	965	124	236
15	B	160	56	24	1.5	840	123	237
16	F	250	74	22	3.2	700	117	206
17	F	375	40	14	4.8	170	112	195
18	F	500	18	11	7.5	90	106	155

【0077】

【表3】

実施例	触媒	コモノマーcm ³	CY	VN	モル%	Mv	T _m	H _f
19	H	150 C ₆	31.5	40	1.46	8000	125	161
20	H	350 C ₆	46.8	38	3.2	6400	115.4	122
21	B	300 C ₆	54	18.1	0.8	300	123	232
22	A	680 C ₆	51	21.3	1.5	550	121	206
23	H	300 C ₄	53	35	3.1	4600	117	162
24	B	600 C ₄	49	22	1.6	650	120.5	192
25	H	300 4M1P	24.2	47	2.2	15700	117.9	156
26	B	700 4M1P	49	20.7	0.9	490	125	228

【0078】表1～3のための説明

触媒：

- A：ビス（メチルシクロヘキサジエニル）ジルコニウムジクロリド、
 B：ビス（n-ブチルシクロヘキサジエニル）ジルコニウムジクロリド、
 C：ビス（1, 2, 4-トリメチルシクロヘキサジエニル）ジルコニウムジクロリド、
 D：ジメチルシリルビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、
 E：ビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、
 F：ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、

G : MAO/SiO₂支持体上のビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、

H : エチレンビス（1-インデニル）ジルコニウムジクロリド；

コモノマー：C₆ : 1-ヘキセン、C₄ : 1-ブテン、
 4M1P : 4-メチル-1-ペンテン；

CY : ワックスkg/Zrミリモル；

VN : 粘度数 [cm³/g]；

C₃のモル% : ¹³C NMRによるプロピレンのモル%；

Mv : 140°Cでの溶融粘度 [mPas]；

T_m : DSCによる融点 [°C]；

H_f : DSCによる融解熱 [J/g]

フロントページの続き

(72) 発明者 ハルトムート・フォイクト
ドイツ連邦共和国デー-6240ケーニヒシュ
タイン/タウヌス. グリューナーヴェーク
22ツエー

(72) 発明者 ヴァルター・シユパレク
ドイツ連邦共和国デー-6237リーダーバハ
/タウヌス. ズルツバヘルシュトラーセ63

(72) 発明者 ゲルト・ホーナー
ドイツ連邦共和国デー-8906ゲルストホー
フエン. アードルフーフォン-バイア-
シュトラーセ26